

CLIPPEDIMAGE= JP404173848A

PAT-NO: JP404173848A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04173848 A

TITLE: MODIFIED POLY(P-XYLYLENE) PROTECTION FILM AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: June 22, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHIBAHARA, MASANORI

NAKATANI, KENJI

NAKAYAMA, MASATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TDK CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02299752

APPL-DATE: November 7, 1990

INT-CL (IPC): C08J007/00;B29C071/02 ;C08L065/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject protection film having excellent corrosion resistance, adhesivity and film hardness by heat-treating a poly(p-xylylene) film in vacuum or in an inert or reducing gas atmosphere at a temperature above the glass transition point of the polymer.

CONSTITUTION: The objective protection film having an intensity/(half value width) ratio of an X-ray diffraction peak at about 14°; of  $\geq 200$  is produced by heating a film of poly(p-xylylene), poly(monochloro-p-xylylene) and/or poly(dichloro-p-xylylene) in vacuum or in an atmosphere of an inert gas (e.g. argon or neon) and/or a reducing gas (e.g. hydrogen)

at a temperature  
above the glass transition point of the film by  
high-frequency heating,  
microwave heating, etc.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-173848

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 J 7/00  
B 29 C 71/02  
C 08 L 65/04

識別記号

CEZ  
LNY

庁内整理番号

7258-4F  
8115-4F  
8215-4J

④ 公開 平成4年(1992)6月22日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑥ 発明の名称 改質ポリ(パーキシリレン)保護膜及びその製造方法

⑦ 特 願 平2-299752

⑦ 出 願 平2(1990)11月7日

⑦ 発 明 者 柴 原 正 典 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑦ 発 明 者 中 谷 賢 司 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑦ 発 明 者 中 山 正 俊 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑦ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑦ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

改質ポリ(パーキシリレン)保護膜及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリ(パーキシリレン)、ポリ(モノクロロパーキシリレン)及びポリ(ジクロロパーキシリレン)膜からなる群から選ばれる一種の膜を、真空、不活性ガス及び還元性ガス雰囲気のうちから選ばれる少なくとも一種の雰囲気下で、該膜材料のガラス転移点以上の温度に加熱してなる耐食性保護膜。

(2) ポリ(モノクロロパーキシリレン)膜を真空、不活性ガス及び還元性ガス雰囲気のうちから選ばれる少なくとも一種の雰囲気下で該膜材料のガラス転移点以上の温度に加熱してなる膜であって、

得られた膜材料のX線回折による14°近傍に

現れるピークの強度/半値幅が200以上を有する耐食性保護膜。

(3) ポリ(パーキシリレン)膜を真空、不活性ガス及び還元性ガス雰囲気のうちから選ばれる少なくとも一種の雰囲気下で該膜材料のガラス転移点以上の温度に加熱してなる膜であって、

得られた膜材料のX線回折による17°近傍に現れるピークの強度/半値幅が200以上を有する耐食性保護膜。

(4) ポリ(ジクロロパーキシリレン)膜を真空、不活性ガス及び還元性ガス雰囲気のうちから選ばれる少なくとも一種の雰囲気下で該膜材料のガラス転移点以上の温度に加熱してなる膜であって、

得られた膜材料のX線回折による13.5°近傍に現れるピークの強度/半値幅が200以上を有する耐食性保護膜。

(5) ポリ(パーキシリレン)、ポリ(モノクロロパーキシリレン)及びポリ(ジクロロパーキシリレン)膜からなる群から選ばれる一種の膜

を、真空、不活性ガス及び還元性ガス雰囲気のうちから選ばれる少なくとも一種の雰囲気下で、該膜材料のガラス転移点以上の温度に加熱することを含む耐食性保護膜の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、ポリ（*p*-キシリレン）、ポリ（モノクロロ-*p*-キシリレン）及びポリ（ジクロロ-*p*-キシリレン）膜を不活性雰囲気下で加熱してなる耐食性保護膜及びかかる膜の製造方法に関する。

#### 〔従来の技術〕

近年、コスト、機械加工性、エネルギー積という点で一層有利な稀土類鉄系磁石が注目されており、例えば、原子比で稀土類元素8～30%、B2～28%、及びFe残部よりなる稀土類鉄系磁石が知られている。ところが、稀土類鉄系磁石は酸化し易いNd、Feを多く含むため、酸、アルカリ等の薬品に腐食されまた水分により錆びやす

く、耐食性という点ではSm-Co系に比べ劣っていた。このため、かかる磁石を有効利用すべく、ポリ（*p*-キシリレン）等のポリマーを用いる表面保護膜が検討されている。例えば、特許公開公報第55-103714号には、ポリ（*p*-キシリレン）を真空蒸着法により永久磁石の全周にコーティングする方法が開示されている。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、この方法は蒸着膜の磁石に対する密着性及び膜硬度が十分でないという欠点があった。またエポキシ樹脂、弗素樹脂等をコーティングする方法も知られているが、前者は耐食性に欠け、弗素樹脂では被覆の際に磁石の酸化を招く高温焼付けを必要とするという問題があった。

そこで、本発明の目的は、耐食性、密着性及び膜硬度に優れた保護膜並びにかかる保護膜の製造方法を提供することにある。

なお、本願の発明者らは磁石上にプラズマ処理を行いポリ（*p*-キシリレン）膜の磁石に対する密着性を向上させる発明（特願平1-06752

キシリレン）を用いた場合を例として説明してゆく。かかる樹脂膜の膜厚は、防錆能力と生産性から、1μm～10μmが好適である。

本発明に従えば、かかる樹脂膜を真空、不活性ガス及び還元性ガス雰囲気のうちから選ばれる少なくとも一種の雰囲気中で熱処理する。酸素が過剰に含まれる酸化雰囲気中であると、ポリ（モノクロロ-*p*-キシリレン）が酸化して本発明の目的とする膜が得られない。真空雰囲気とし、10<sup>-2</sup>Torr以下が好ましい。不活性雰囲気として、例えば、アルゴン、ネオン、クリプトン等の稀ガス、窒素ガス等を用いることができる。還元性ガスとしては、水素、水素/アルゴンガス等を用いることができるがこれらに限定されない。

本発明に従えば、上記ポリ（モノクロロ-*p*-キシリレン）膜を上記雰囲気下でガラス転移点温度以上、すなわち80℃以上に加熱する。好ましくは150～250℃に加熱する。加熱時間は、例えば、0.5～3時間であり、後述するX線回折法により測定して強度/半値幅の値が所定の範囲

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者は従来技術の欠点を十分に検討した結果、ポリ（*p*-キシリレン）膜を所定条件下で熱処理することにより密着性及び膜硬度に優れた保護膜が得られることを見出した。すなわち本発明は、ポリ（*p*-キシリレン）膜を真空、不活性ガス及び還元性ガス雰囲気のうちから選ばれる少なくとも一種の雰囲気下でガラス転移点以上の温度に加熱してなる耐食性保護膜にある。

本発明に用いるポリ（*p*-キシリレン）膜は、ユニオン・カーバイド社の開発した商品名「バリレン」として知られている樹脂膜であり、塩素で置換されたポリ（モノクロロ-*p*-キシリレン）、二置換されたポリ（ジクロロ-*p*-キシリレン）及び塩素置換されていないポリ（*p*-キシリレン）がある。以下、ポリ（モノクロロ-*p*-

になるように適宜調整するのが好ましい。

加熱方法は特に限定されず、輻射加熱、熱伝導加熱、遠赤外加熱、高周波加熱、マイクロ波加熱等を用いることができる。このような雰囲気を形成するための容器として真空乾燥器、真空装置等を用いることができる。

こうして本発明の保護膜が得られるが、X線回折分析法により $14^\circ$ 近傍に現れるポリ(モノクロロ-p-キシリレン)のピークがその強度/半値幅の値で表して200以上になるような保護膜であることが好ましい。ポリ(p-キシリレン)を出発材料に用いた場合には、同様に分析して $17^\circ$ 近傍に現れるピークがその強度/半値幅の値で表して $\sim 200$ 以上となるのが好ましく、そしてポリ(p-キシリレン)を出発材料に用いた場合には、同様に分析して $13.5^\circ$ 近傍に現れるピークがその強度/半値幅の値で表して200以上となるようにするのが好ましい。

本発明の第2の態様は、ポリ(p-キシリレン)、ポリ(モノクロロ-p-キシリレン)及び

リ(モノクロロ-p-キシリレン)膜等を、真空、不活性ガス及び還元性ガス雰囲気のうちから選ばれた少なくとも一種の雰囲気下で、ガラス転移点以上の温度に加熱する。不活性ガス等の雰囲気、加熱方法及び加熱温度等の条件は上記の通りである。

#### 【作用】

本発明者らはポリ(モノクロロ-p-キシリレン)を不活性雰囲気下で熱処理することによって、金属等に対する密着性及び硬度に優れた保護膜材料を見いだした。かかる保護膜の化学構造は現時点では明らかでないが、X線回折分析結果からすれば、所定雰囲気下の加熱処理によりポリ(モノクロロ-p-キシリレン)等の重合膜の配列の規則性が向上したものと推定される。第1図は、本発明の保護膜と加熱処理前のポリ(モノクロロ-p-キシリレン)膜のX線回折分析結果を示すグラフである。グラフ中の①～⑤は第1表に示した熱処理条件で処理した試料のスペクトルである。第1図中、①は加熱処理前のポリ(モノク

ロリ(ジクロロ-p-キシリレン)膜からなる群から選ばれた一種の膜を、真空、不活性ガス及び還元性ガス雰囲気のうちから選ばれた少なくとも一種の雰囲気下で、該膜材料のガラス転移点以上の温度に加熱することからなる耐食性保護膜の製造方法である。

本発明に従えば、まず、ポリ(モノクロロ-p-キシリレン)膜を用意する。かかる膜は、通常、以下の操作により成膜することができる。最初に、モノクロロ-p-キシリレン等の二量体を蒸発炉中で減圧下で1 Torr以下程の減圧下で昇華蒸発させ、得られたガス状のモノクロロ-p-キシリレン二量体を分解炉に導入して $600\sim 700^\circ\text{C}$ で、約0.5 Torrで熱分解させる。次いで、該分解ガスを、重合室に導き、常温にて、0.01～0.1 Torrの条件下で磁石表面に重合させる。かかる操作は、バリレン重合装置モデル1010(ユニオン・カーバイド社製)を用いて行なうことができる。

次いで、本発明に従えば、こうして得られたポ

ロロ-p-キシリレン)膜であって $14^\circ$ 近傍に回折ピークを持っているが、加熱処理温度が $200^\circ\text{C}$ を超えることによりピークがシャープになり膜の規則性が向上することがわかる。この結果からすれば、かかる加熱処理された物質の配列の規則性は、ピーク強度とスペクトルの半値幅の比により特定することが可能になる。

本発明では、上記のように配列の規則性が向上することに起因して、後述の鉛筆硬度、筆盤目試験、ピーリング試験、透湿度及び塩水噴霧試験に見られるように膜硬度、密着性及び耐食性において良好な結果が得られたものと考えられる。

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されない。

表 1

透湿率の単位は  $g/(m^2 \cdot 24時間)$ 

No.	加 熱 条 件				X線回折 ピーク強度/ 半値幅	鉛筆 硬度 (A 2 上)	CCT (A 2 上)	PT (A 2 上)	耐食性テスト	
	ガ ス	圧 力	時 間	温 度					透 湿 率	SST
1	無 処 理 (ブランク)				82.5	H	注1)	注1)	35	96時間で 発錆なし
2	—	$10^{-4}$ Torr	1時間	200℃	575.7	4H	10	100/100	30	〃
3	Ar	1atm	2時間	200℃	598.6	4H	10	100/100	31	〃
4	H <sub>2</sub>	10Torr	3時間	180℃	498.7	4H	10	100/100	29	〃
5	H <sub>2</sub> /Ar:1/9	5Torr	3時間	220℃	449.4	4H	10	100/100	30	〃
6	エポキシ膜				—	3~4H	10	100/100	230	24時間で 発錆

CCT: 基盤目試験

PT: ピーリング試験 (残った数/クロスカット数)

SST: 塩水噴霧試験

注1) 剥離はなはだしくクロスカット不能

## 【実施例】

## 実施例 1

## (1) 本発明の保護膜の製造

バリレン重合装置 (ユニオン・カーバイド社製モデル1010) を用いて、アルミ箔、KBr板、シリコンウェハー等の基板や珪石上にポリ (モノクロロ-p-キシリレン) 膜を成膜した。この際、クロロ-p-キシリレンの二量体 (ユニオン・カーバイド社製等) を蒸発炉中に導入して120℃、約1Torrで昇華蒸発させ、得られたガス状のクロロ-p-キシリレン二量体を熱分解炉に導入して650℃、約0.5Torrで熱分解させた。さらに、該分解ガスを重合室に導いて、25℃、約0.035Torrの条件下で基板及び珪石表面に膜厚が10μmになるように重合させた。

次に得られたポリ (モノクロロ-p-キシリレン) 膜を第1表中に示した処理条件 (雰囲気、加熱温度及び時間) にて加熱処理した。

こうして得られた重合膜について、X線回折分析法により14°近傍のピーク強度/半値幅を測

定したところ、第1図中の⑤示すようなシャープなピークであり、強度/半値幅は200以上であった。

## (2) 熱処理後の重合膜の物性及び信頼性評価

上記のようにして得られた重合膜につき、鉛筆硬度、基盤目試験、ピーリング試験、透湿率、塩水噴霧試験を行った。結果を第1表中に示す。また、各試験条件を以下に示す。

鉛筆硬度・・・JIS K 5400に準ずる

基盤目試験・・・JIS K 5400に準ずる

透湿率・・・JIS Z 0208に準ずる

ピーリング試験・・・基盤目状のマスをすべて覆うように粘着テープを貼り良く密着させ塗面と90°の方向に素早く引き剥す

塩水噴霧・・・5%塩水噴霧、35℃

同表の試験結果より、本発明の保護膜の鉛筆硬度は、熱処理していない保護膜のそれより優れていることが明白である。また、基盤目試験及びピ

ーリング試験結果からすれば本発明の保護膜は密着性においても優れていることがわかる。さらに本発明の保護膜は透湿率が低く、塩水噴霧試験96時間後においても発錆が認められないため、耐食性に優れている保護膜であることがわかった。

### (3) 保護膜の粘弾性試験

上記のようにして得られた本発明の保護膜について-50～200℃の範囲にてヤング率を測定した。測定は、東洋精機製作所の粘弾性測定機“RHEOLO GRAPH SOLID”を用いて行った。結果を第2表中に示す。表中、試験Noは第1表中の試料Noと対応する。また、第2～4図は、各々、第2表中の試料No. 1 (ブランク)、2、4についてヤング率を温度の関数として測定した結果を示すグラフである。

同表の結果からしても、本願発明の保護膜は熱処理されていない膜 (No. 1) に比べて、ヤング率が大きくなり耐食性保護膜として適していることがわかる。

### (4) 保護膜の透湿性試験

上記(1)で得られた保護膜につき、透湿性試験を行った。比較例としてエポキシE D透過膜を用いた。結果を第1表中に掲げる。同表から加熱処理により透湿率が向上したことが判明した。しかも保護膜として一般的に用いられるエポキシ膜より透湿率が一桁低く耐食性に優れていることもわかった。

### 実施例2

重合原料としてp-キシリレン二量体を用いた以外は、実施例1と同様な方法及び条件によりポリ(p-キシリレン)膜を重合した。得られた重合膜を、10<sup>-4</sup>Torrの減圧下及びAr 100 Torrの雰囲気下で、それぞれ、実施例1と同様にして、ポリ(p-キシリレン)膜のガラス転移点以上の温度にて熱処理した。

熱処理前及び熱処理後の膜材料について、X線回折分析及び鉛筆硬度の測定を行った。X線回折のピーク位置及びピーク強度/半値幅並びに鉛筆強度の結果を以下に示す。

第2表 バリレン重合膜の熱処理と粘弾性に関する物性

	温度 ℃	各温度のバリレン重合膜のヤング率 ×10 <sup>8</sup> N/m <sup>2</sup>				
		-50	0	25	50	100
試験No.	1	4.9	3.9	3.3	2.6	1.6
2	8.8	7.7	7.1	6.2	3.7	2.3
4	7.8	6.3	5.5	4.6	3.0	1.7
	E <sup>*</sup>					
	150					
	87					
	94					
	101					

処理条件	ピーク位置	ピーク/半値幅	鉛筆硬度
無処理	17°	174	H
10 <sup>-4</sup> Torr	17°	525	4H
Ar 100Torr	17°	321	4H

上記熱処理後の試料は、X線回折のピークがシャープであり、ピーク強度/半値幅の値は200以上であることがわかった。また、鉛筆強度が著しく向上したことがわかった。

### 実施例3

重合原料としてジクロロ-p-キシリレン二量体を用いた以外は、実施例1と同様な方法及び条件によりポリ(ジクロロ-p-キシリレン)膜を重合した。得られた重合膜を、H<sub>2</sub> 1 atmの雰囲気下で実施例1と同様にして、ポリ(ジクロロ-p-キシリレン)膜のガラス転移点以上の温度にて熱処理した。熱処理前及び熱処理後の膜材料を、X線回折分析しそして鉛筆硬度を測定した。X線回折のピーク位置及びピーク強度/半値幅並びに鉛筆強度の結果を以下に示す。

処理条件	ピーク位置	ピーク/半値幅	鉛筆硬度
無処理	13.5°	20	H
H=1 atm	13.5°	502	4H

熱処理後、X線回折のピークはシャープになり、ピーク強度/半値幅の値は本発明の範囲にあり、鉛筆強度が著しく向上したことがわかった。

#### 〔発明の効果〕

本願発明のポリバラキシリレン膜は、ポリバラキシリレン膜が有する密着力が低く膜硬度が十分でないという欠点を同時に補い且つ安価で大量に一括処理が可能である。また、従来の樹脂膜と比べると金属への密着性、膜硬度に優れ且つ良好な耐食性を有するため、金属磁石等の金属保護に極めて有効な保護膜である。さらに、本発明の保護膜は極めて容易に製造することができるため、本発明の当業界における工業的価値は極めて高い。

定の結果を示す図である。

第2図は第1表中の試料No.1の粘弾性を温度の関数として表した図である。

第3図は第1表中の試料No.2の粘弾性を温度の関数として表した図である。

第4図は第1表中の試料No.3の粘弾性を温度の関数として表した図である。

代理人の氏名

倉内基弘



同

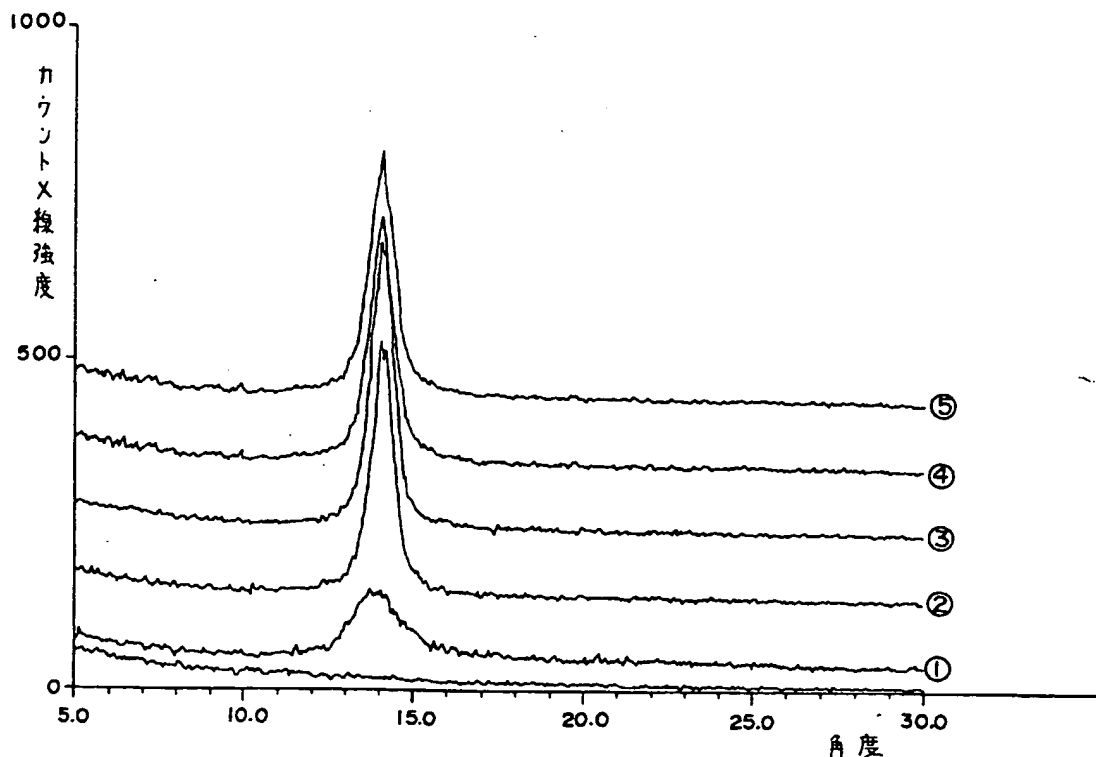
風間弘志



#### 4. 図面の簡単な説明

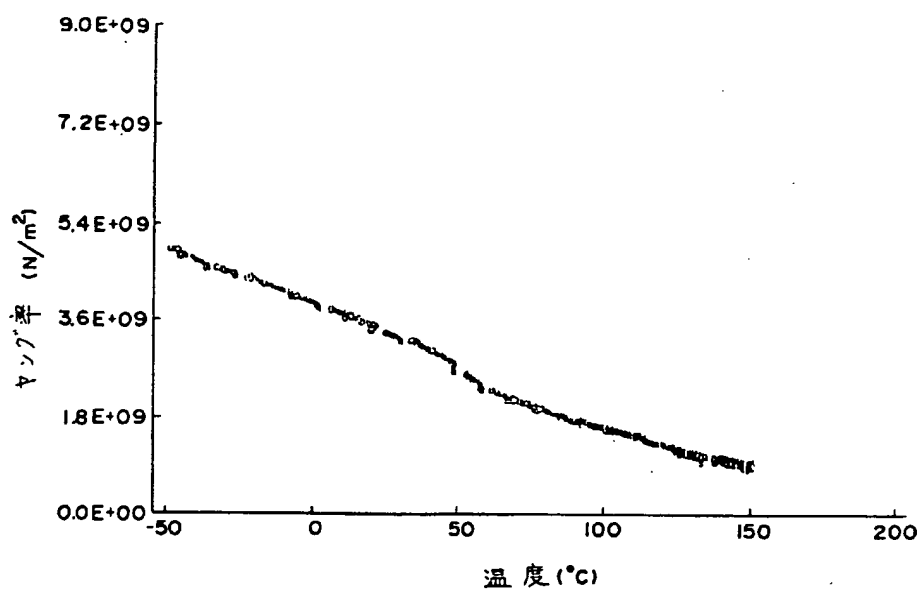
第1図は本発明の保護膜及び熱処理前のポリ(モノクロロ-p-キシリレン)膜のX線回折測

第1図

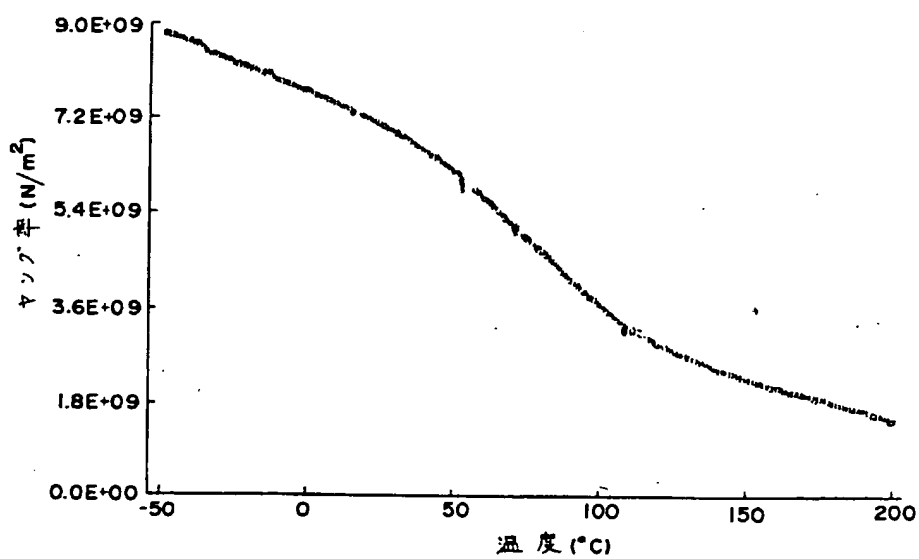




第2図



第3図



第 4 図

